

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C04B 24/26

C04B 22/06 C04B 28/04

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02105600.5

[43] 公开日 2002 年 12 月 18 日

[11] 公开号 CN 1385391A

[22] 申请日 2002.3.1 [21] 申请号 02105600.5

[30] 优先权

[32] 2001.3.1 [33] DE [31] 101 09 841.3

[32] 2001.3.22 [33] DE [31] 101 13 978.0

[71] 申请人 瓦克聚合系统两合公司

地址 联邦德国布格豪森

共同申请人 布里鲁克斯两合公司

[72] 发明人 弗朗兹·约德尔鲍尔

费利克斯·阿森 曼弗雷德·库格尔

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 过晓东

权利要求书 3 页 说明书 10 页

[54] 发明名称 加工性能改良的干灰泥

[57] 摘要

本发明涉及粘性干灰泥，所述粘性干灰泥包括 a) 0.5 至 80wt% 水泥、b) 0 至 97wt% 填料、c) 0 至 3.5wt% 增稠剂；其特征在于，所述灰泥还含有一聚合物粉末组合物：d) 1.0 至 80wt% 可再分散聚合物粉末，以及：e) 0.02 至 4.0wt% 一种或多种选自于氧化锌、氢氧化锌及碱式碳酸锌的化合物，f) 0 至 30wt% 碱金属氢氧化物和/或碱土金属氢氧化物，其中以上均以干灰泥的总重量为基准，各重量百分比的和为 100wt%。

1、一种粘性干灰泥，包括

a) 0.5 至 80wt%水泥，

b) 0 至 97wt%填料，

c) 0 至 3.5wt%增稠剂；

其特征在于，所述灰泥还含有一聚合物粉末组合物：

d) 1.0 至 80wt%可再分散聚合物粉末，

e) 0.02 至 4.0 wt%一种或多种选自于氧化锌、氢氧化锌及碱式碳酸锌的化合物，

f) 0 至 30 wt%碱金属氢氧化物和/或碱土金属氢氧化物，

其中以上均以干灰泥的总重量为基准，各重量百分比的和为 100 wt%。

2、如权利要求 1 所述的粘性干灰泥，其特征在于，所述的在水中可再分散聚合物粉末 d) 是基于如下一种或多种单体的聚合物的粉末，所述单体是选自于：具有 1 至 15 个碳原子、直链或支链烷基羧酸的乙烯基酯、具有 1 至 10 个碳原子醇类的甲基丙烯酸酯及丙烯酸酯、乙烯基芳香烃、烯烃、二烯烃及卤乙烯。

3、如权利要求 1 或 2 所述的粘性干灰泥，其特征在于，所述的成分 f) 为 0.1 至 10wt%碱土金属氢氧化物。

4、如权利要求 3 所述的粘性干灰泥，其特征在于，所述的成分 f) 为氢氧化钙。

5、一种粘性干灰泥，包括：

- a) 8 至 16wt% 波特兰水泥,
- b) 75 至 90wt% 一种或多种填料, 所述填料是选自于碳酸钙和/或石英砂,
- c) 0.05 至 0.5wt% 一种或多种增稠剂, 所述增稠剂是选自于纤维素醚、改性的纤维素醚、聚乙烯醇、缩醛化和/或疏水改性的聚乙烯醇,
- d) 1 至 10wt% 可再分散的聚合物粉末, 该聚合物粉末的主要成分为如下一种或多种单体的聚合物, 所述单体是选自于: 具有 1 至 15 个碳原子、直链或支链烷基羧酸的乙烯基酯、具有 1 至 10 个碳原子醇类的甲基丙烯酸酯及丙烯酸酯、乙烯基芳香烃、烯烃、二烯烃及卤乙烯,
- e) 0.05 至 0.5wt% 氧化锌,
- f) 0.1 至 4wt% 氢氧化钙。

6、一种制备如权利要求 1-5 所述粘性干灰泥的方法, 其通过在常规的粉末混合器内将成分 a) 至 f) 加以混合而实现。

7、一种制备粘性灰泥复合物的方法, 其在常规的粉末混合器内按权利要求 6 所述的方法将成分 a) 至 f) 予以混合, 制成干灰泥, 并添加加工所需水分, 必要时, 将各个成分添加至已与水搅拌的混合物内。

8、一种制备粘性灰泥复合物的方法, 其中, 将各成分 a) 至 f) 分别与水搅拌, 制成一粘性灰泥复合物。

9、一种粘性灰泥复合物的方法, 其利用配制可再分散的粉末制备所述粘性灰泥复合物, 所述的可再分散的粉末包括一种或多种化合物 e) 以及 (必要时) 增稠剂 c) 和/或 (必要时) 碱金属氢氧化物和/或

碱土金属氢氧化物，所述化合物 e) 是选自于氧化锌、氢氧化锌及碱式碳酸锌。

10、权利要求 1-5 所述的粘性干灰泥在作为砖瓦粘结或涂覆复合物方面的用途。

11、如权利要求 10 所述的、在作为砖瓦粘结剂方面的用途。

12、如权利要求 10 所述的、在作为粘合绝热镶板及隔音镶板的粘结剂方面的用途。

13、如权利要求 10 所述的、在作为室外绝热及装饰增强复合物方面的用途。

14、如权利要求 10 所述的、在作为抹镘复合物方面的用途。

15、如权利要求 10 所述的、在作为灌浆方面的用途。

16、如权利要求 10 所述的、在作为粘合木材及木质材料的粘结剂方面的用途。

加工性能改良的干灰泥

技术领域

本发明涉及用聚合物粉末组合物改性的粘性干灰泥及其作为粘结剂及涂料的用途。

背景技术

现有技术已经公开了水泥与在水中可再分散的聚合物粉末的混合物。其中，所加的可再分散粉末是用作有机粘合剂，以改进对底材的粘结作用及涂层的柔韧性。此类混合物的其他成分包括填料及用以控制流变性能的增稠剂。通常添加剂也包括分散剂、水泥增塑剂及用以加速或延缓水泥硬化的添加剂。德国专利 DE-A 19511171 中曾公开了一灰泥基本原料混合物的实施例。

所述混合物是与水搅拌而制成，之后可用于施工粘结剂、抹镘组合物、室外绝热及装修系统的增强灰泥及作为粘合木质地板材料的粘结剂。视应用场合而定，此类组合物的适用期较短，可自不到 1 小时至数小时。这一事实所隐含的缺点是：此类灰泥若不能立即加工即不再能使用，而必须加以处置；尤其是利用机械加工粘性复合物时，短暂适用期可造成材料在机器内提早固化因而阻塞该机械。

所以，为延迟粘性复合物的硬化，可使用若干缓凝剂，所述缓凝剂是选自于羟基羧酸或二羧酸或其盐类以及糖类；其实例包括：草酸、琥珀酸、酒石酸、葡萄糖酸、柠檬酸、蔗糖、葡萄糖、果糖、山梨糖醇及季戊四醇。其他实例有：多磷酸盐、偏磷酸及硼砂。虽然利用此类缓凝剂后，水泥复合物仍保持可加工，但其缺点是：硬化后的防水性大幅减低。

从 EP-A 338293 中可知，水泥增塑剂（以烯烃-顺丁烯二酸共聚物为主要成分）的作用模式可通过氧化锌的结合而得以改善，因为与锌离子的络合作用可防止无效、水溶性烯烃-顺丁烯二酸共聚物的形成。

发明内容

本发明的目的在于改进粘性灰泥复合物，使其硬化作用可有效地加以延缓而不减低硬化水泥复合物的防水性。

本发明提供了若干粘性干灰泥，所述粘性干灰泥包括：

- a) 0.5 至 80wt% 水泥，
- b) 0 至 97wt% 填料，
- c) 0 至 3.5wt% 增稠剂；

其特征在于，所述灰泥还含有一聚合物粉末组合物：

- e) 1.0 至 80wt% 可再分散聚合物粉末，
- e) 0.02 至 4.0wt% 一种或多种选自于氧化锌、氢氧化锌及碱式碳酸锌的化合物，
- f) 0 至 30wt% 碱金属氢氧化物和/或碱土金属氢氧化物，

其中以上均以干灰泥的总重量为基准，各重量百分比的和为 100wt%。

水泥部分 a) 优选为 0.5 至 40wt%，更优选为 8 至 16wt%。最好采用波特兰水泥。

适当的填料 b) 是石英砂、石英粉、碳酸钙、白云石、硅酸铝、滑石或云母，或其他轻质填料，例如浮石、泡沫玻璃、多孔混凝土、珍珠岩或蛭石。亦可使用上述填料的混合物。该填料部分优选为 10 至 90wt% 为佳，更优选为 75 至 90wt%。

增稠剂的实例包括：多糖类，如纤维素醚及经改性的纤维素醚、淀粉醚、瓜耳胶或黄原胶、叶硅酸盐；聚羧酸，如聚丙烯酸或其部分

酯化物、聚乙烯醇（必要时可加以缩醛化和/或疏水改进）、酪蛋白及相关的增稠剂。亦可使用所述增稠剂的混合物。其中以纤维素醚、改性的纤维素醚、聚乙烯醇（必要时可加以缩醛化和/或疏水改性）及其混合物。增稠剂的使用量以 0.05 至 2.5wt% 为佳，更优选为 0.05 至 0.5wt%。

水中可再分散的聚合物粉末 d) 可在水内可碎制成初级粒子，之后所述粒子再分散于水中。适当的聚合物是那些选自如下一种或多种单体的聚合物，所述单体包括：具有 1 至 15 个碳原子、直链或支链烷基羧酸的乙烯基酯、具有 1 至 10 个碳原子醇类的甲基丙烯酸酯及丙烯酸酯、乙烯基芳香烃、烯烃、二烯烃及卤乙烯。使用此类聚合物的混合物亦属可能，水中可再分散聚合物粉末 d) 的使用量以 1 至 10wt % 为佳。

适合的乙烯基酯是：乙酸乙烯基酯、丙酸乙烯基酯、丁酸乙烯基酯、2-乙基己酸乙烯基酯、月桂酸乙烯基酯、乙酸 1-甲基乙烯基酯、新戊酸乙烯基酯及具有 5 至 11 个碳原子 α -支链单羧酸的乙烯基酯，例如 VeoVa5^R、VeoVa9^R、VeoVa10^R 或 VeoVa11^R（贝壳公司的商名）。适合的甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯是：丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、甲某丙烯酸丙酯、丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸正丁酯及丙烯酸 2-乙基己酯。合适的乙烯基芳香烃是：苯乙烯、甲基苯乙烯及乙烯基甲苯。一种合适的卤乙烯是氯乙烯。合适的烯烃是乙烯及丙烯，合适的二烯烃是 1,3-丁二烯及异戊二烯。

必要时，此类聚合物亦可含有 0.1 至 10wt%（以聚合物总重量为基准）官能性共聚单体，所述共聚单体选自于：烯键式不饱和单羧酸或二羧酸，例如丙烯酸；烯键式不饱和羧酰胺，例如（甲基）丙烯酰胺；烯键式不饱和磺酸和/或其盐类，尤以乙烯基磺酸为佳；聚烯键式不饱和共聚单体，例如己二酸二乙烯基酯、顺丁烯二酸二烯丙基

糖、甲基丙烯酸烯丙基酯及三聚氰酸三烯丙基酯；和/或 N-羟甲基（甲基）丙烯酚胺以及其醚类，例如异丁氧基醚或正丁氧基醚。

特别优选的聚合物是以下所列的聚合物，其百分比的总和为 100wt%，其中亦许包括部分官能性共聚单体单元：

乙烯基酯聚合物：乙酸乙烯基酯聚合物；乙烯含量为 1 至 60wt % 的乙酸乙烯基酯-乙烯共聚物；乙烯含量为 1 至 40wt % 及氯乙烯含量为 20 至 90wt % 的乙烯基酯-乙烯-氯乙烯共聚物；乙酸乙烯基酯共聚物，其中包括 1 至 50wt % 一种或更多种可某聚合的乙烯基酯，例如月桂酸乙烯基酯、三甲基乙酸乙烯基酯、 α -支链单羧酸的乙烯基酯，尤其维耳塞提酸的乙烯基酯（VeoVa9^R、VveovVa10^R、VeoVall1^R）其中亦可含有 1 至 40wt % 乙烯；乙酸乙烯基酯-丙烯酸酯共聚物，其中包括 1 至 60wt % 丙烯酸酯，尤其为丙烯酸正丁酯或丙烯酸 2-乙基己酯，其中亦可含有 1 至 40wt % 乙烯；

(甲基)丙烯酸酯聚合物：丙烯酸正丁酯或丙烯酸 2-乙基己酯的聚合物；甲基丙烯酸甲酯与丙烯酸正丁酯和/或丙烯酸 2-乙基己酯的共聚物；甲基丙烯酸甲酯与 1,3-丁二烯的共聚物；

氯乙烯聚合物：除上述乙烯基酯 / 氯乙烯 / 乙烯共聚物之外，氯乙烯/乙烯共聚物及氯乙烯-丙烯酸酯共聚物；

苯乙烯聚合物：苯乙烯-丁二烯共聚物及苯乙烯-丙烯酸酯共聚物，例如苯乙烯-丙烯酸正丁酯或苯乙烯丙烯酸 2-乙基己酯，各自的苯乙烯含量为 10 至 70wt %。

此类聚合物是以传统方式制得，尤以乳化聚合法为佳。所述分散液可用乳化剂或保护胶体（例如聚乙烯醇）加以稳定化。为制备水中可再分散的聚合物粉末，可将所制得的分散液加以烘干。烘干工作的实施可藉助于喷干法、冻干法、或藉分散液凝聚继之以流体化床烘干。其中以喷干法为佳。

锌化合物 e) 的使用量以 0.02 至 2wt % 比为佳，尤以 0.05 至 0.5wt

%比更佳。且以使用氧化锌为佳。

作为成分 f)，以碱土金属氢氧化物为佳，尤以氢氧化钙更佳。
成分 f) 的使用量以 0.1 至 10wt% 为佳，尤以 0.1 至 4wt% 更佳。

最优选的组合物包括：

- a) 8 至 16wt% 波特兰水泥，
- b) 75 至 90wt% 一种或多种填料，所述填料是选自于碳酸钙和/或石英砂，
- c) 0.05 至 0.5wt% 一种或多种增稠剂，所述增稠剂是选自于纤维素醚、改性的纤维素醚、聚乙烯醇、缩醛化和/或疏水改性的聚乙烯醇，
- d) 1 至 10wt% 可再分散的聚合物粉末，该聚合物粉末的主要成分为如下一种或多种单体的聚合物，所述的单体是选自于：具有 1 至 15 个碳原子、直链或支链烷基羧酸的乙烯基酯、具有 1 至 10 个碳原子醇类的甲基丙烯酸酯及丙烯酸酯、乙烯基芳香烃、烯烃、二烯烃及卤乙烯，
- e) 0.05 至 0.5wt% 氧化锌，
- f) 0.1 至 4wt% 氢氧化钙。

通常该组合物是于一常规的粉末混合器内，藉将成分 a) 至 f)
混合成为一千灰泥并将该混合加以均匀化而制成。在使用之前将加工
成为灰泥复合物所需的水分加入。另一可能方法是：将成分 a) 至 f)
分另别水搅拌以制得一灰泥复合物。

另一种制造粘性灰泥复合物的可能方法是利用一经配制的可再分
散灯末，其中包括：一种或多种化合物 e) (选自于氧化锌、氢氧化
锌及碱式碳酸锌) 及 (必要时) 增稠剂 c) 和/或 (必要时) 碱金属
氢氧化物和/或碱土金属氢氧化物。所述的配制的可再分散粉末最好
含有 0.5 至 50wt% 成分 e)、0 至 200wt% (尤以 1 至 200wt% 更佳)
成分 f)，及 0 至 50wt% (尤以 0.5 至 50wt% 更佳) 成分 c) (总是以

可再分散粉末部分的重量为基准)。

如此制得的粘性灰泥复合物通常用作粘结剂但以作为施工粘结剂较佳，尤以作为砖瓦粘结剂及作为粘合绝热板及隔音板的粘结剂最佳，其他用途包括：作为室外绝热及装修增强复合物、作为抹灰复合物、作为灌浆及作为涂覆复合物(灰泥)。举例言之，该粘性灰泥复合物亦适于将木材及木质材料粘合在绝热板上。

与使用传统缓凝剂不同，经硬化后，本发明的组合物所制得的粘性复合物仍保持可以加工达数日之久而不失去抗水性。若使用氢氧化钙其效果更佳。

具体实施方式

现利用下列各实施例将本发明加以说明：

性能测试是利用下列配方：

24.4 重量份白水泥 (CEM I 52.5R) (a)

34.7 重量份碳酸钙 (Omyacarb 40-GU) (b)

33.6 重量份碳酸钙 (Omyacarb 130-BG) (b)

97.7 重量份石英砂 (HR 81T) (b)

0.3 重量份纤维素醚 (Walocel MKX 25000 PF 25 L) (c)

8.0 重量份可再分散粉末 (d)

0.3 重量份氧化锌 (f)

1.0 重量份氢氧化钙 (f)

上述干混合物总是搅入 24wt% 的水 (以干混合物的总重量为准)。

硬化：

为评估硬化效果，将该灰泥置入一具有封盖的 100 毫升塑胶烧杯内。在室温下将其分别储存 1 天或 2 天，之后加以测试以发现该材料是否仍能藉抹灰予以加工。

将该涂层的硬化效果加以定性评估：

0=已硬化；1=已固化但未硬化；2=搅掉后仍可加工；3=容易加工；4=加工性能特佳。

所得测试结果如表1及表2所示。

抗水性：

将灰泥涂敷成一2厘米厚的涂层在一膨胀聚苯乙烯泡沫塑胶支撑板上。之后将该板在室温下储存28天。随后，以滴管将2毫升水涂敷在数个部位并静置令其作用1小时。藉刮擦潮湿部位以定性方式评估其抗水性：

1=差，2=可，3=佳，4=优

所得测试结果如表1及表2所示。

抗拉粘合强度的测定：

为测定抗拉粘合强度，在膨胀的聚苯乙烯泡沫塑胶上，用一镘刀及一 5×5 平方厘米镂孔板将灰泥涂敷成一3厘米厚的涂层。在标准情况下（德国工业标准DIN 50014, 23C, 50%空气相对湿度）将该泡沫塑胶储存11天。经储存之后，用环氧树脂粘结剂将测量工作所用拉力锚椿的金属板粘合在试样上。随后将所述试样各自在水中储存轮小时。抗拉粘合强度是用赫瑞昂公司出品的拉开装置测定抗拉粘合强度。表1及表2中所示的测量值是以牛顿/平方厘米为单位且代表3次测量值的平均值。

进行测试的可再分散粉末如下：

粉末a:

经聚乙烯醇稳定化、MFT=0°C的乙酸乙烯基醋-乙烯共聚物粉末(RE5044)与经聚乙烯醇稳定化、MFT=0°C的氯乙烯-乙烯-月桂酸乙烯基酯某聚物粉末(R1554Z)以2:1重量比的混合物。

粉末 b:

经聚乙烯醇稳定化、MFT=0℃的乙酸乙烯基酯-乙烯共聚物粉末
(RE5044N)。

粉末 c:

经聚乙烯酯稳定化、MFT=0℃的乙酸乙烯基配-乙烯共聚物粉末
(RE545Z)。

粉末 d:

经聚乙烯醇稳定化、MFT=2℃的乙酸乙烯基酯-乙烯基酯-乙烯共聚物粉末 (RE5034N)。

粉末 e:

经聚乙烯醇稳定化, MFT=4℃的乙酸乙烯基酯-VeoVa-月桂酸乙烯基酯共聚物粉末 (RI538Z)。

粉末 f:

经聚乙烯醇稳定化的丙烯酸丁酯-甲基丙烯酸甲酯共聚物粉末 (LL5315)。

表 1

粉末	a	b	c	d	e	f	a*	a**	a***
抗拉粘结力 牛顿/平均厘米	0.06	0.07	0.07	0.06	0.04	0.04	0.06	0.07	0.07
硬化 1 天	2.0	2.75	3.0	3.0	2.25	2.0	1.75	0	1.75
硬化 2 天	1.75	2.0	2.5	2.5	2.0	1.25	1.25	0	1.5
抗水性	2.5	2.75	2.5	2.5	2.5	2.25	2.0	3.0	2.0

a*=粉末 a 但无氢氧化钙

a**=粉末 a 但无氧化锌

a***=粉末 a 但无碱式碳酸锌

a 与 a*相比，显示出成分 e) 与 f) 的结合所产生的增效效果：当该两种成分结合时，延缓的硬化作用及抗水性均获致大幅改进。

用粉末 a**所作实验显示：单独成分 f) 虽然可获得很好的抗拉粘结力及抗水性，硬化作用未曾延缓。

利用下列配方，将本发明组合物的性能与用常规的缓凝剂改性的灰泥进行比较。实施测试所用的方法与上述相似。

24.4 重量份白水泥 (CEMI 52.5R) (a)

34.5 重量份碳酸钙 (Omyacarb 40-Gu) (b)

33.5 重量份碳酸钙 (Omyacarb 130-sG) (b)

97.4 重量份石英砂 (HR81 T) (b)

0.3 重量份纤维素醚 (Walocel MKX 25000 PF 26 L) (c)

8.0 重量份可再分散粉末 (粉末混合物 a) (d)

0.4 重量份缓凝剂

1.5 重量份氢氧化钙 (f)

上述干混合物总是搅入 24wt % 的水 (以干混合物的总重量为基准)。

所得测试结果如表 2 所示。

由测试结果显示：无缓凝剂则该复合物立即硬化。

若用缓凝剂，硬化作用受到延缓，由氧化锌所造成的缓凝作用至少与用常规的缓凝剂所产生的效果相似。

但与常规的缓凝剂相比，使用氧化锌则抗拉粘结力及抗水性仍能保持不变。

表 2

缓凝剂	无	氧化锌	酒石酸	柠檬酸	柠檬酸三钠
抗拉粘结力 牛顿/平方厘米	0. 07	0. 07	0. 04	0. 03	0. 04
固化 1 天	0	2. 75	3. 25	2. 75	2. 75
固化 2 天	0	2. 5	3. 0	2. 0	2. 5
抗水性	3. 0	2. 5	1. 25	1. 25	1. 25